

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-204137

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/62

(21)Application number : 10-008212

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 20.01.1998

(72)Inventor : SOGA IWAO
MACHINO HIROSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery with high potential, high energy density, and superior cycle characteristics by the use of a polymer electrolyte.

SOLUTION: In a lithium secondary battery, in which a positive electrode and a negative electrode are formed by arranging layers containing an active material capable of occluding/releasing lithium ions on a current collector, and an ion moving phase in an electrolyte layer, the positive electrode and the negative electrode consists of a gelled electrolyte, the positive electrode and the negative electrode are formed on the current collector as an active material layer having voids, then an electrolyte solution containing a component for forming a gelled electrolyte by the specified treatment is impregnated into the active material layer, and then the electrolyte solution is formed by having it gelatinized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-204137

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B
4/02		4/02	B
4/04		4/04	A
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-8212	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月20日	(72) 発明者	曾我 巖 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	町野 洋 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ポリマー電解質を用い、高電位、高エネルギー密度でサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極がリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する層を集電体上に設けてなり、さらに電解質層と正極・負極中のイオン移動相がゲル状電解質で構成されてなるリチウム二次電池において、正極、負極が、正極、負極の活物質を空隙を有する活物質層として集電体上に形成し、しかるのちに所定の処理ののちゲル化しゲル状電解質を形成する成分を含有する電解液を該活物質層中に含浸させて、その後該電解液をゲル化させることによって形成されることを特徴とするリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極がリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する層を集電体上に設けてなり、さらに電解質層と正極・負極中のイオン移動相がゲル状電解質で構成されてなるリチウム二次電池において、正極、負極が、正極、負極の活物質を空隙を有する活物質層として集電体上に形成し、しかるのちに所定の処理ののちゲル化しゲル状電解質を形成する成分を含有する電解液を該活物質層中に含浸させて、その後該電解液をゲル化させることによって形成されることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正・負極活物質層が活物質を樹脂溶液に分散塗料化し、該塗料を集電体上に塗布、乾燥して形成されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 正・負極活物質層が活物質を樹脂溶液に分散塗料化し、該塗料を集電体上に塗布、乾燥したのちカレンダー工程を経て形成されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 ゲル状電解質が紫外線硬化性のモノマーを含有する電解液を活物質層に含浸させた後、紫外線照射により重合させゲル化させることによって形成されることを特徴とする請求項1、2、3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 正極、負極中にゲル状電解質を形成したのち、正極・電解質層・負極が積層されることを特徴とする請求項1、2、4に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 正極・電解質層・負極が平板的に積層され、形状可変性のあるケースに収納されていることを特徴とする請求項1、2、4、5に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池に存する。更に詳しくは、電解液に代えてゲル状電解質を用いたリチウム二次電池に存し、高電位、高エネルギー密度でサイクル特性に優れたリチウム二次電池に存する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型VTR装置、オーディオ機器、携帯型コンピュータ、携帯電話等様々な機器の小型化、軽量化が進んでおり、これら機器の電源としての電池に対する高性能化要請が高まっている。特に機器本体の小型化に対応するため、電池の小型化と容量の同時確保、すなわち高エネルギー密度化が要求されている。特に充電することにより繰り返し使用できる二次電池に対する期待は高い。これに対してリチウム二次電池は高エネルギー密度を実現可能であり、高電圧であることから、開発が盛んになっている。またリチウム二次電池は、その高いエネルギー密度から電気自動車の動力源

としての期待がされている。

【0003】リチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極と負極、及び主としてリチウム塩と非水系電解液からなる非水系電解質によって構成されている。非水系電解質を用いる理由は、リチウムが従来型電池の電解質の主成分である水に対して反応性が高く安定に存在しえないからである。そのためリチウム電池を含む高電圧系電池の電解質には、電解質に含まれる電解液として非水系の電解液が用いられていた。ところが非水系電解液は、多くが有機化合物液体で可燃性、臭気を有することが多く、非水系電解液を用いた電池は漏液や発火の危険を有している。このため近年では、安全性を向上させるために非水系電解質を、ゲル状電解質に置き換える電池の開発が行われている。ゲル状電解質では非水系電解質が、例えばポリマーに含有させられており、イオン伝導度などその特性の多くは電解液の性能を保持しながら、流動性は極めて低下しており形状維持性がある。また揮発速度も抑制される。従って漏液や発火の危険を低減できる。特にリチウム金属を用いる二次電池においては、従来の電解質を用いた際に生ずるリチウムのデンドライト析出による内部短絡からくる発熱、発火が問題となっているが、ゲル状電解質ではデンドライト析出が抑制されるとの報告があり実用化が望まれていた。

【0004】さらに上記のような、ポリマー中に電解質を含有したゲル状電解質は、正極と負極を隔てる電解質層部に使用された場合、従来のリチウム二次電池と異なりセパレータを用いずとも動作が可能で、セパレータを省略してゲル状電解質層を挟んで正極と負極と接合させて用いることが出来る。この様なポリマー電解質を用いた電池は、液系に比して軽量、簡略にできるという利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一般的に、リチウム二次電池における正極又は負極は、アルミニウム板や銅板の様な集電体上に、正極活物質又は負極活物質、電解質、導電材料、及び結合樹脂等を含有する混合物を塗布して製造する。ゲル状電解質を用いたリチウム二次電池では例えば、US特許5453335に見られるように、活物質、重合性モノマー、電解液を混練、塗布し、しかるのちモノマーを重合することによって電解液をゲル状電解質として正極、負極を形成したり、US特許5609974に見られるように活物質、高分子、電解質を高温で混練、塗布し、冷却することにより高分子電解質をゲル状電解質とするような方法で作成されている。

【0006】上記のような、ゲル状電解質を有する正極又は負極の製造法は製造上いくつかの制約がある。第一に先に述べたようにリチウム二次電池では水の存在は問題になる。電解液の製造ではppmオーダーまで水分量がコントロールされている必要がある。しかるに上記の

製造法では混練段階から電解液を含有するため、分散、塗布の工程において水分を管理しなければならない。これは分散機、塗布機を除湿管理された室内（ドライルーム）に設置することによって達成されるものであるが、そのためにはかなり大きなドライルームが必要になりコストがかかる。また工程が長くなればなるほど、ドライルーム内であっても水分を吸収する可能性も高くなる。第二にゲル化が完了する前の正極、負極膜は依然柔らかく、集電体上に塗布されてからゲル化が完了するまでの間、活物質の脱離などの問題が生じやすく、製造ラインを汚しやすい。またインラインでゲル化工程をいれると、ラインが長くなり、コスト上昇を招く。第三に上記の組成では、塗布前の塗料がほぼそのまま正極、負極の組成となるが、容量増加を図って塗料中の活物質の比率を高くすると粘度が上昇し、分散塗布が困難になる。

【0007】一方、充放電過程において、活物質はリチウムイオンの吸蔵放出に伴い膨張収縮を起こす。特にグラファイトのような炭素系負極活物質は充放電過程におけるリチウムイオンの吸蔵放出に際し、層間距離にして約10%の膨張収縮を繰り返す。一方US特許5453335やUS特許5609974などで例示した様なゲル状電解質を用いた負極の場合、ゲル状電解質が構造的に弱く、電極における活物質の膨張収縮に耐えられないため、電解質を含む負極構造の破壊が起りやすく、イオン伝導や電子伝導の劣化が生じ、サイクル特性が悪いという問題を有している。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記実状に鑑みて為されたものであり、高電位、高エネルギー密度でサイクル特性に優れ、かつ液漏れ等の問題を抑制したゲル状電解質を用いたリチウム二次電池を得るために鋭意検討した結果、正極、負極活物質層の形成とゲル状電解質の形成を2段階に分離しておこなうことによって、生産性を飛躍的に向上させるとともに、電池特性の向上を計り且つ、正極、負極の劣化の少ないサイクル特性に優れたリチウム二次電池を得られることを見だし、完成したものである。

【0009】更に詳しくは、正極、負極がリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する層を集電体上に設けてなり、さらに電解質層と正極、負極中のイオン移動相がゲル状電解質で構成されてなるリチウム二次電池において、正極、負極を、正極、負極の活物質を空隙を有する活物質層として集電体上に形成し、しかるのちに所定の処理ののちゲル化しゲル状電解質を形成する成分を含有する電解液を活物質層中に含浸させて、その後該電解液をゲル化させることによって形成することにより諸問題の解決を実現したものである。

【0010】正・負極の活物質層とは、活物質を集電体上に結着してできている層のことで、本発明においては、のちに電解液を含浸させることのできる空隙を有し

ている。正・負極の活物質層を集電体上に形成する工程は、後に乾燥工程などによって水分除去がおこなわれるものであるから、水分管理をする必要がなく通常の雰囲気下でおこなうことが可能である。従って、分散機、塗布機ともドライルーム内に設置する必要はなく、設備の簡略化がはかれる。正・負極の活物質層の形成手段はどのようなものであってもかまわないが、形成された活物質層は後に電解液を含浸させる空隙を層中に含む必要がある。一例として活物質層を形成する活物質と樹脂を、適当な溶液とともに分散塗料化し、集電体上に塗布後乾燥することによって得られる。このような手法は、磁気記録媒体などで膨大な知見が蓄積されている物であり、本発明によってそのような知見をゲル状電解質を用いたリチウム二次電池に適用することが可能となる。また塗膜にカレンダー工程を加えることによって塗膜を圧密し、活物質の充填量を高めることも可能である。圧密の度合いは活物質の充填量と、空隙を埋めるゲル状電解質部分のイオン伝導度のバランスで決定される。

【0011】正・負極内に存在するゲル状電解質は、乾燥し水分を除去された活物質層に、所定の処理ののちゲル化しゲル状電解質を形成する成分を含有する電解液を含浸させて、その後ゲル化させることによって形成される。本発明においてはこの工程以降が水分管理されていれば良い。ゲル状電解質はどのような形のものであってもかまわないが、紫外線硬化性のモノマーを含有する電解液を活物質層に含浸させた後、紫外線照射により重合させることによって、架橋型高分子を生成しゲル化させることによって形成する手法があげられる。この方法ではゲルの前駆体である紫外線硬化性のモノマーを含有する電解液の粘度が低く、活物質層中に含浸させるのが容易である。また紫外線による硬化は速度が速く生産性を高めることができる。特に正極、負極中にゲル状電解質を形成したのち正極・電解質層・負極を積層する手法では、正・負極の活物質層上にゲル状電解質を形成する成分を含有する電解液を塗布して含浸させることができる。この場合含浸は、活物質層の厚み分だけ進行すれば良い。活物質層の厚みは通常1ミリメートル以下であり含浸は急速に完了する。また紫外線照射も活物質面全体に対して効率的におこなう。そのため先に正極、負極の活物質層、電解質層を積層しておき、積層体の側面から含浸を進める手法と比べて生産性が極めて高い。本発明の手法では、電解質はゲル状電解質となっているため、電解液が漏れることはなくこのような積層法が可能となる。

【0012】本発明の手法によれば活物質は活物質層を形成する樹脂等によって固持され、ゲル状電解質は電解質の保持とイオン伝導性を提供するだけである。したがって活物質は活物質層を形成する樹脂等によって強固に保持されているため、脱離などの問題は生じにくい。さ

らに従来のゲル状電解質を用いたりリチウム二次電池にみられるような、電極の構造破壊によるサイクル特性の劣化は起こりにくい。また活物質は樹脂等によって集電体上に固持され、電解液はゲル状電解質を形成する高分子によって保持されているため、従来のリチウム二次電池の様に金属製の缶に封入しなくとも、平板積層型に形成し形状可変性のあるケースに収納しただけで作動する。むしろ巻き取り型に積層し円筒型にしても問題なく、平板積層において一部分を湾曲させても問題はない。ここで形状可変性のあるケースとは、金属缶の様な剛性はなく、柔軟性、屈曲性、可撓性を有するケースで、電池を収納後曲げたりできる形状自由性があるとともに、軽量化が図れるという利点を持つ。本発明のリチウム二次電池は、ゲル状電解質を用いていることから電解液の液漏れが無く、電極の構造も強いので、円筒型、箱形、ペーパー型、カード型など種々の形状を軽量で実現できる。

【0013】本発明は正極、負極及び電解質層を備えたリチウム二次電池であって、正極、負極がリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を集電体上に設けたものであり、かつ電解質層および正極、負極内の電解質部はゲル状電解質からなることを特徴とするリチウム二次電池に存し、特に、電解質層および正・負極中の電解質が非水電解液含有のゲル状電解質からなるリチウム二次電池に存する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は正極活物質もしくは負極活物質を含有する活物質層、及び活物質層と、活物質層に後から含浸させて形成されるゲル状電解質を含んで形成される正極及び負極を、主たる構成要件としている。はじめに本発明に用いられる正極活物質もしくは負極活物質を含有する活物質層について説明する。

【0015】正極活物質層は正極活物質をアルミニウム板や銅板の様な集電体上に適度な空隙を有する状態に形成することによって得られる。例えば、粉体状の活物質を樹脂溶液と混合しボールミル、サンドミル、二軸混練機などにより分散塗料化したものを、集電体上に塗布して乾燥することによって得られる。活物質100に対する樹脂の配合量は好ましくは0.1-30、さらに好ましくは1-15である。樹脂の量が少なすぎると強固な活物質層が形成されず、活物質層が活物質を保持するという本発明の目的が達成されない。樹脂の量が多すぎると活物質層中の空隙量が低下し、本発明の特徴であるゲル状電解質の前駆体を含浸させることができなくなる。

【0016】また正極活物質と樹脂を混合し加熱することにより軟化させた状態で、集電体上に圧着、あるいは吹き付ける手法によって正極活物質層を形成することもできる。この場合でも活物質100に対する樹脂の配合量は好ましくは0.1-30、さらに好ましくは1-1

5とする事が望ましい。さらには正極活物質を単独で集電体上に焼成したり、シリケート、ガラスのような無機化合物をバインダーとして用いることによって正極活物質層を形成することもできる。

【0017】本発明の正極に用いられる正極活物質であるリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、無機化合物として、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等が挙げられる。ここで遷移金属としてはFe、Co、Ni、Mn等が用いられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂等の遷移金属酸化物粉末、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、TiS₂、FeS、MoS₂などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであっても良い。有機化合物としては、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩等が挙げられる。正極活物質として、これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いても良い。

【0018】これら正極の活物質の粒径は、それぞれ電池の他の構成要件とのかねあいで適宜選択すればよいが、通常1-30μm、特に1-10μmとすることで、レート特性、サイクル特性等の電池特性が向上するので好ましい。

【0019】正極活物質層に用いられる樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー。ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの不飽和系ポリマー。ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー。ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー。ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂。ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー。ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー。ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー。ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。ただし本発明の目的を達成するためには、電解液に容易に溶解するような樹脂の使用は好ましくない。分子量は、好ましくは10000-30000000、さらに好ましくは100000-10000000である。低すぎると活物質層の強度が低

下し好ましくない。高すぎると粘度が高くなり活物質層の形成が困難になる。

【0020】正極活物質層が塗料化を経て形成される場合の溶剤としては、上記の樹脂を溶解しうるものであれば一般的に使用される無機、有機溶剤のいずれもが使用できる。本発明では活物質層形成後、乾燥工程をおこなえるので、活物質層形成用溶剤としては、水を使用しても良い。

【0021】正極活物質層は必要に応じて導電材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有していても良い。導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属のファイバー、箔などが挙げられる。添加剤としてはトリフルオロプロピレンカーボネート、1, 6-Dioxaspiro[4, 4]nonane-2, 7-dione、12-クラウン-4-エーテルなどが電池の安定性、寿命を高めるために使用することができる。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどが使用できる。

【0022】正極の集電体としては、一般的にアルミ箔や銅箔などの金属箔を用いる。厚みは好ましくは1-30マイクロメートルである。薄すぎると機械的強度が弱くなり、生産上問題になる。厚すぎると電池全体としての容量が低下する。これら集電体表面には予め粗化処理を行うと活物質層の接着強度が高くなるので好ましい。表面の粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法または化学研磨法が挙げられる。機械的研磨法としては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する方法が挙げられる。また接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成しても良い。

【0023】負極活物質層は、活物質が負極用の活物質である以外は基本的に正極活物質層の構成、形成法に準ずる。

【0024】負極に用いられるリチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質としては、グラファイトやコークス等の炭素系活物質が挙げられる。これらの炭素系活物質は金属やその塩、酸化物との混合体、被覆体の形であっても利用できる。またけい素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケルなどの酸化物、あるいは硫酸塩。さらには金属リチウムやLi-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cdなどのリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコンなども使用できる。これら負極の活物質の粒径は、それぞれ電池のその他の構成要件とのかねあいで適宜選択すればよいが、通常1~50μm、特に1.5~30μmとすることで、初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性が向上するので好ましい。

【0025】次に活物質層に後から含浸させて形成され

るゲル状電解質について説明する。本発明に用いられる正極及び負極は活物質層内の空隙がゲル状の電解質で満たされ、リチウムイオンのイオン伝導はこのゲル状の電解質を通してゲル状電解質層へ移動する。これにより正極、負極および電解質層すべての非水電解液がゲル状となり液漏れのない安全なリチウム二次電池が得られる。

【0026】ゲル状電解質とは主として電解液と支持電解質、高分子からなる、電解液が高分子中に保持されて全体としての流動性が著しく低下したものである。イオン伝導性などの特性は通常の電解質に近い特性を示すが、流動性、揮発性などは著しく抑制され、安全性が高められている。電解質中の高分子の比率は好ましくは1-50%である。低すぎると電解液を保持することができなくなり、液漏れが発生する。高すぎるとイオン伝導度が低下して電池特性が悪くなる。

【0027】本発明においては、活物質層に含浸させる段階では、ゲル状になっておらず流動性を有していて、所定の処理の後ゲル状となるゲル状電解質を用いる。含浸段階ではゲルではなく、液体状であるため活物質層の微細な空隙中にも十分含浸させることができる。含浸後ゲル化しうるゲル状電解質としては、様々な形態が考えられるが、高分子を重合前の段階のモノマーとして含有させておき、含浸後に重合させて高分子化しゲル化させる方法が有効である。このような反応をおこなえる高分子としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネイト、ポリイミドなどの重縮合によって生成されるもの。ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの。ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル誘導体系ポリマーやポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどのポリビニル系ポリマーなどの付加重合で生成されるものなどがあるが、本発明においては、活物質層内に含浸させて重合することから、重合の制御が用意で重合時に副生成物が発生しない付加重合により生成される高分子を使用することが望ましい。

【0028】電解液に含まれる支持電解質としては、電解質として正極活物質及び負極活物質に対して安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質あるいは負極活物質と電気化学反応をするための移動をおこない得る非水物質であればいずれのものでも使用することができる。具体的にはLiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₂、LiHF₂、LiSCN、LiSO₃CF₃等が挙げられる。これらのうちでは特にLiPF₆、LiClO₄が好適である。

【0029】これら支持電解質の電解液における含有量は、一般的に0.5~2.5mol/lである。これら支持電解質を溶解する電解液は特に限定されないが、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカー

10

20

30

40

50

ボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグライム類、γ-ブチラクトン等のラクトン類、スルホラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等があげられる。またこれらの1種又は2種以上の混合物を使用することもできる。これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類から選

ばれた1種又は2種以上の混合溶液が好適である。またこれらの分子中の水素原子の一部をハロゲンなどに置換したものも使用できる。
【0030】ゲル状電解質を構成する高分子としては、上記の物質からなる電解質を適度に保持してゲル化できるものであればいずれのものであってもよい。上記の電解質が極性を有するものであるから、高分子も有る程度の極性を有する方が好ましい。高分子を付加重合によって形成する場合は分子内に1個以上の反応性不飽和基を有するモノマーを電解質に1-20%混合して含浸液を作成する。この際モノマーが分子内にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、フェニレンオキシド、フェニレンスルフィド、シアノ、カーボネイトなど極性の高い基を有していれば、生成した高分子に適度な極性を付与することができ、良好なゲル状電解質を形成することができる。ゲルは直鎖高分子のみで形成されるものであってもかまわないが、分岐構造を持つようにモノマー中の反応基の数を制御し、分岐構造を形成すると機械特性などが向上するので好ましい。

【0031】反応性不飽和基を有するモノマーの例としてはアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N、Nジエチルアミノエチルアクリレート、N、Nジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いれば良い。

【0032】これらのモノマーを重合する方法としては、熱、紫外線、電子線などによる手法があるが、生産

性の高さから紫外線による手法が有効である。この場合反応を効果的に進行させるため、含浸させる電解液に紫外線に反応する重合開始剤をいれておくこともできる。利用できる紫外線重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ピアセチル、ベンゾイルパーオキザイドなどが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いれば良い。

【0033】本発明においては、上述の活物質層に上述の成分からなるゲル状電解質の元となる液を含浸させ、ゲル化することによって正極、負極が形成される。液の含浸法としては、活物質層上にゲル状電解質の元となる液を塗付する手法が好ましい。この手法では、塗布後適度の時間放置するだけで十分な含浸が達成されるが、含浸の効率、速度を高めるため、圧入、真空含浸等の操作をおこなっても良い。含浸が完了後、熱、紫外線、電子線などにより重合しゲル状電解質を形成する。ゲル状電解質は活物質層内の空隙を完全に充填していることが好ましいが、電解液の含浸が不十分で有る程度の非充填部分が残留しても電池特性に大きな支障はない。電池特性が低下する程の非充填部分が生じる場合は、上述の様な含浸効率を高める手法を採用することが好ましい。

【0034】正極と負極を隔てる電解質層のゲル状電解質としては上述のゲル状電解質と同様の材料を用いることができる。電解質層ゲルは、別途形成し正極、負極と積層するものであっても、正極、負極上に直接形成するものであっても良い。また補強材などを併用しても良い。

【0035】本発明において用いられる形状可変性のあるケースとは柔軟性、屈曲性、可撓性を有するケースで、材質的にはプラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板などからなるものが挙げられる。さらに具体的には、ビニール袋のごとく高分子フィルムからなる袋、高分子フィルムからなる真空包装用袋、真空パック、金属箔と高分子フィルムのラミネート素材からなる真空包装用袋、真空パック、プラスチックで形成された缶、プラスチックの板で挟んで周囲を溶着、接着、はめ込み等で固定したケースなどが挙げられる。これらの中では、気密性、形状可変性の点で高分子フィルムからなる真空包装用袋、真空パック、金属箔と高分子フィルムのラミネート素材からなる真空包装用袋、真空パックなどが特に好ましい。これらのケースは、金属缶の様な重量、剛性はなく、柔軟性、屈曲性、可撓性を有するケースで、電池を収納後曲げたりできる形状自由性があるとともに、軽量化が図れるという利点を持つ。むろん電池の機器への装着等の利便を図るため、形状可変性のあるケースに電池を封入し好ましい形状に成形後、必要ならば複数のケースを剛性を持つ外装ケースに収納することも可能である。この場合本発明の軽量という特性を生かすため、自動車用など特に強度

が要求されるものを除いては、外装ケースは軽量であることが望ましい。

【0036】

【作用】本発明の特徴は上述した如く、ゲル状電解質を用いたリチウム二次電池において容量などの電池特性と生産性と飛躍的に高めたことにある。以下、本発明を具体的に説明する。

【0037】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限*10

正極活物質	LiCoO ₂ 粉	(日本化学社製)
導電材	アセチレンブラック	(電気化学工業製)
負極活物質	SFG15: グラファイト	(TIMCAL社製)
バインダー	ポリフッ化ビニリデン	(呉羽化学製)
溶剤	Nメチルピロリドン	(三菱化学製)

(正極活物質層塗料組成)

LiCoO ₂	90.0部
アセチレンブラック	5.0部
ポリフッ化ビニリデン	5.0部
Nメチルピロリドン	100.0部

(負極活物質層塗料組成)

SFG15	90.0部
ポリフッ化ビニリデン	10.0部
Nメチルピロリドン	100.0部

【0039】上記材料をそれぞれボールミルで8時間混練・分散処理をおこない塗料化した。正極活物質層用塗料を厚さ20μmのアルミ箔上にドクターブレードを用い膜厚が100μmになるよう塗布、乾燥し正極活物質※

電解液	PC: プロピレンカーボネート (三菱化学社製)
支持電解質	LiClO ₄ (和光純薬製)
添加剤	1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione (spiro) (Aldrich社製)
モノマー	Photomer4050 Photomer4158

末端にアクリル基を有するポリエチレンオキッド系モノマー (Henkel社製)

架橋開始剤 ダロキュア1173 (チバガイギー社製)

(含浸液組成)

PC	78部
LiClO ₄ spiro	7部
Photomer4050	5部
Photomer4158	6.7部
ダロキュア1173	3.3部
	0.5部

【0041】上記の含浸液を正極・負極活物質層に含浸後、紫外線を40秒間照射してモノマーを重合させ、含浸させた電解液をゲル化し活物質層内の空隙にゲル状電解質を形成することにより正極、負極を形成した。電解質層として同一組成の液から、別に厚さ120μmのゲル状電解質膜を形成しておき正極、電解質層、負極を積

*1以下に示す実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例とも使用される原料は、使用前に粉体は240℃で24時間真空乾燥。樹脂、支持電解質は110℃で4時間乾燥。モノマーはモレキュラーシーブにて脱水処理して用いた。電解液はリチウム電池用にあらかじめ脱水されているものを使用した。まず以下に示す組成に従い正極活物質層用塗料、負極活物質層用塗料を調整した。正極塗料・負極塗料の原料としては以下のものを使用した。

【0038】

※層を得た。その後、カレンダーをかけ最終的な膜厚は約75μmであった。負極活物質層用塗料は、厚さ20μmの銅箔上にドクターブレードを用い膜厚が100μmになるよう塗布、乾燥した。その後、カレンダーをかけ最終的な膜厚は50-75μmであった。ここまでの工程はすべて通常的环境化でおこなった。その後、塗膜を120℃で再乾燥し、所定の形状に打ち抜いて正極・負極活物質層を集電体上に設けたシートを得た。

【0040】実施例1

上記の正極・負極活物質層を集電体上に設けたシート上に下記の組成の電解質液を塗布し活物質層内に含浸させた。

層して端子をつけ、可撓性を持つ真空バックに封入してリチウム二次電池を作成し評価を行った。

【0042】実施例2

含浸液中の電解液をPCからPC/EC/DMEの1/1/2の混合液に変更した以外は実施例1と同様にして電池を作成した。EC: エチレンカーボネート (三菱化学社製)。DME: ジメトキシエタン (三菱化学社製)

実施例3

含浸液中のモノマー組成をPhotomer4050、6.7部、Photomer4158、3.3部からPhotomer4050、3.3部、エトキシエトキシエチルアクリレート (EEEA) 6.7部に変更した以外は実施例1と同様にして電池を作成した。

【0043】比較例1

正極、負極を活物質とゲル状電解質成分を一体で混練、塗布する方法で作成した。混練以降のすべての工程はドライルーム中でおこなった。

(正極塗料組成)

LiCoO ₂	70.0部
アセチレンブラック	5.0部
Photomer4050	2.0部
EEEA	4.0部
PC	19.0部

(負極塗料組成)

SFG15	45.0部
Photomer4050	2.5部
Photomer4158	2.5部
EEEA	2.0部
spiro	3.0部
PC	45.0部

【0044】上記材料をそれぞれボールミルで8時間混練・分散処理を行い塗料化した。その後熱反応型架橋開始剤であるTrigno x42 (チバガイギー社製) を0.5部追加し、正極用塗料を厚さ20μmのアルミ箔上にドクターブレードを用い膜厚が100μmになるよう塗布した後、90℃オーブン中で30分硬化させ、ゲル状電解質からなる正極を得た。負極用塗料は、厚さ20μmの銅箔上にドクターブレードを用い膜厚が100μmになるよう塗布した後、90℃オーブン中で30分硬化させ、ゲル状電解質からなる負極を得た。その後正極・負極を所定の形状に打ち抜いた。以下の工程は実施例1と同様にして電池を作成した。

【0045】比較例2

正極、負極を活物質とゲル状電解質を一体で混練、塗布する方法で作成した。混練以降のすべての工程はドライルーム中でおこなった。

(正極塗料組成)

LiCoO ₂	51.0部
アセチレンブラック	5.0部
ポリアクリロニトリル	2.5部
LiClO ₄	3.5部
PC	19.0部
EC	19.0部

(負極塗料組成)

MBC (コークス：三菱化学製)	45.0部
アセチレンブラック	5.0部
ポリアクリロニトリル	3.0部
LiClO ₄	4.2部
PC	21.4部
EC	21.4部

【0046】上記材料をそれぞれボールミルで8時間、90℃の条件で混練・分散処理を行い塗料化した。なお負極用活物質として実施例1と同様のSFG15を用い

た負極用ペーストは粘度が高すぎて分散することは不可能であった。正極用塗料を厚さ20μmのアルミ箔上にドクターブレードを用い90℃に加熱したまま、膜厚が100μmになるよう塗布した後冷却して、ゲル状電解質からなる正極を得た。負極用塗料は、厚さ20μmの銅箔上にドクターブレードを用い90℃に加熱したまま、膜厚が75μmになるよう塗布した後冷却して、ゲル状電解質からなる負極を得た。その後正極・負極を所定の形状に打ち抜いた。以下の工程は実施例1と同様にして電池を作成した。

【0047】比較例3

含浸液中のモノマー (Photomer4050、Photomer4158) を除いた電解液を活物質層に含浸させ、紫外線照射工程を省略して、含浸させた電解液をゲル状電解質とさせなかった以外は実施例1と同様にして電池を作成した。

【0048】以下に上記の処方によって作成した正極・負極、およびリチウム二次電池電池の特性を示す。水分量は2センチメートル四方の正極・負極に含まれる水分量をカールフィッシャー水分計によって、集電体を除いた正極・負極単位重量当たりの水分量として測定した。電池の容量は初期放電時の容量を、集電体を除いた正極・負極単位重量当たりの容量として算出した。サイクル特性は4.1V-2.7Vの上限、下限電圧間で充放電を繰り返した時、20サイクル経過する間の容量維持率を、開始時に対する終了時の容量の割合として%表示した。液漏れ性はサイクルテスト終了後の電池を開封し、バック内壁に視認できる電解液の量で判断した。優：電解液は認められない。良：1mm以下のサイズの液滴が10個以下認められる。可：1mm以下のサイズの液滴が10-30個以上認められる。不可：1mm以下のサイズの液滴が30個以上、あるいは1mm以上の液滴が認められる。

【0049】表1に示すように本発明によれば、必要最小限の工程のみドライルーム内で実施するだけでも水分の含有量が抑えられる。さらに容量が高く、サイクル特性に優れ、かつ液漏れの危険の小さいゲル状電解質を用いたリチウム二次電池電池を得ることができる。比較例1、2の方法では混練分散時から電解液を混ぜているため、ドライルーム中ですべての工程をおこなったにもかかわらず、水分の混入がみられる。また粘度が高い問題から活物質充填量を高くできず容量的にも劣る。別に活物質の充填量を高める試みは粘度上昇に伴う分散、塗布の絶大な困難化により成功しなかった。また正極・負極の構造が弱いことためサイクル特性も良くない。ゲル化をおこなわない比較例3では液の保持性がなく、ケースが破損した時液が漏れるという現液系リチウムイオン二次電池の欠点を克服できていない。

【0050】

【表1】

表 - 1

	水分量 (ppm)		容量 (mAh/g)		サイクル (%)	液漏れ
	正極	負極	正極	負極		
実施例 1	95	62	87	147	96	良
2	103	76	88	176	98	優
3	84	91	86	193	92	良
比較例 1	290	384	74	132	82	優
2	221	195	62	91	57	良
3	89	64	87	138	98	不可

【0051】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池は、高エネルギー密度でサイクル特性に優れ、かつ液漏れ等の問題を抑制したゲル電解質を用いたリチウム二次電池であっ

て、正極、負極活物質層の形成とゲル電解質の形成を2段階に分離しておこなうことによって、生産性を飛躍的に向上させるとともに、電池特性の向上を達成したものである。